

Bibliographic Fields

Document Identity

(19)【発行国】

日本国特許庁 (JP)

(12)【公報種別】

公開特許公報 (A)

(11)【公開番号】

特開平10-302740

(43)【公開日】

平成10年(1998)11月13日

Public Availability

(43)【公開日】

平成10年(1998)11月13日

Technical

(54)【発明の名称】

非水電解質二次電池

(51)【国際特許分類第6版】

H01M 2/08

C08K 7/14

C08L 81/02

C09K 3/10

/(C08L 81/02

23:00)

【FI】

H01M 2/08 S

C08K 7/14

C08L 81/02

C09K 3/10 F

【請求項の数】

2

【出願形態】

OL

【全頁数】

4

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application]

Japan Unexamined Patent Publication Hei 10 - 302740

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1998 (1998) November 13 days

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1998 (1998) November 13 days

(54) [Title of Invention]

NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY
BATTERY

(51) [International Patent Classification, 6th Edition]

H01M 2/08

C08K 7/14

C08L 81/02

C09K 3/10

C08L 81/02 /

23:00)

[FI]

H01M 2/08 S

C08K 7/14

C08L 81/02

C09K 3/10 F

[Number of Claims]

2

[Form of Application]

OL

[Number of Pages in Document]

4

Filing

【審査請求】

未請求

(21)【出願番号】

特願平9-109701

(22)【出願日】

平成9年(1997)4月25日

[Request for Examination]

Unrequested

(21) [Application Number]

Japan Patent Application Hei 9 - 109701

(22) [Application Date]

1997 (1997) April 25 days

Parties

Applicants

(71)【出願人】

【識別番号】

000002325

【氏名又は名称】

セイコーインスツルメンツ株式会社

【住所又は居所】

千葉県千葉市美浜区中瀬1丁目8番地

(71) [Applicant]

[Identification Number]

000002325

[Name]

SEIKO INSTRUMENTS INC. (DB 69-058-2077)

[Address]

Chiba Prefecture Chiba City Mihama-ku Nakase 1-Chome 8

Inventors

(72)【発明者】

【氏名】

早坂 豊夫

【住所又は居所】

千葉県千葉市美浜区中瀬1丁目8番地 セイコ
ー電子工業株式会社内

(72)【発明者】

【氏名】

高杉 信一

【住所又は居所】

千葉県千葉市美浜区中瀬1丁目8番地 セイコ
ー電子工業株式会社内

(72)【発明者】

【氏名】

矢作 誠治

【住所又は居所】

千葉県千葉市美浜区中瀬1丁目8番地 セイコ
ー電子工業株式会社内

(72)【発明者】

(72) [Inventor]

[Name]

Hayasaka Toyoo

[Address]

Inside of Chiba Prefecture Chiba City Mihama-ku Nakase
1-Chome 8 Seiko Instruments Inc. (DB 69-058-2077)

(72) [Inventor]

[Name]

Takasugi Shinichi

[Address]

Inside of Chiba Prefecture Chiba City Mihama-ku Nakase
1-Chome 8 Seiko Instruments Inc. (DB 69-058-2077)

(72) [Inventor]

[Name]

Yazukuri Seiji

[Address]

Inside of Chiba Prefecture Chiba City Mihama-ku Nakase
1-Chome 8 Seiko Instruments Inc. (DB 69-058-2077)

(72) [Inventor]

【氏名】

酒井 次夫

【住所又は居所】

千葉県千葉市美浜区中瀬1丁目8番地 セイコ
ー電子工業株式会社内

(72)【発明者】

【氏名】

田原 謙介

【住所又は居所】

千葉県千葉市美浜区中瀬1丁目8番地 セイコ
ー電子工業株式会社内

Agents

(74)【代理人】

【弁理士】

【氏名又は名称】

林 敬之助

Abstract

(57)【要約】

【課題】

高温処理に対応可能なガスケットを有する二次
電池の提供。

【解決手段】

組成式 Li_xSiO_y で表されるケイ素酸化物を負極
活物質、組成式 Li_2MnO_6 で表されるリチウム含
有マンガン酸化物を正極活物質とする非水電解
質電池において、正 極缶と負極缶の間に介在
するガスケットとして、ガラス繊維または熱可塑
性エラストマーを添加した直鎖型 PPS を用いる。

[Name]

Sakai Tsuguo

[Address]

Inside of Chiba Prefecture Chiba City Mihama-ku Nakase
1-Chome 8 Seiko Instruments Inc. (DB 69-058-2077)

(72) [Inventor]

[Name]

Tahara Kensuke

[Address]

Inside of Chiba Prefecture Chiba City Mihama-ku Nakase
1-Chome 8 Seiko Instruments Inc. (DB 69-058-2077)

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Patent Attorney]

[Name]

Hayashi Takanosuke

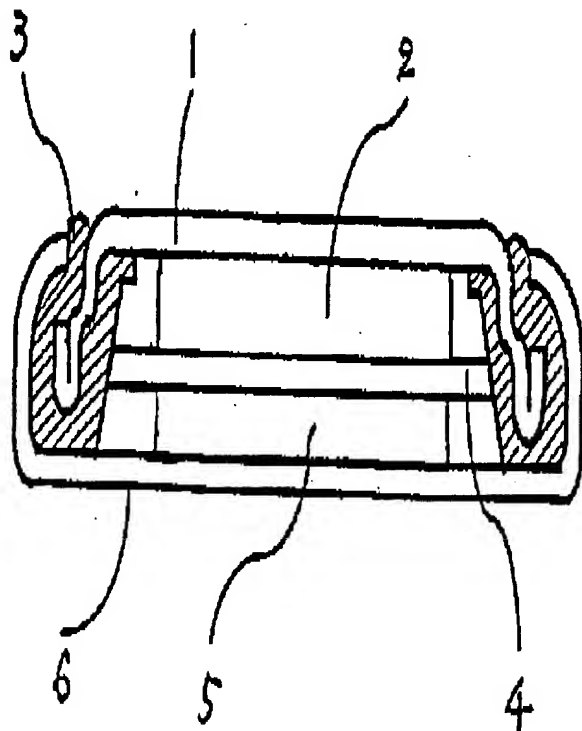
(57) [Abstract]

[Problems to be Solved by the Invention]

Offer of secondary battery which possesses respondable
gasket in high temperature treatment.

[Means to Solve the Problems]

linear type PPS which adds glass fiber or thermoplastic
elastomer gasket which liesbetween between negative
electrode can in nonaqueous electrolyte battery which
designates lithium containing manganese oxide which is
displayed silicon oxide which is displayed with composition
formula Li_xSiO_y with negative electrode active material、
composition formula Li_2MnO_6 as positive electrode active
material, as positive electrode can and, is used.



Claims

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

組成式 Li_xSiO_y で表されるケイ素の酸化物からなる負極と組成式 Li_aMnO_b で表されるリチウム含有マンガン酸化物を正極とする非水電解質電池において、負極缶と正極缶との間に介在するガスケットとして、ポリフェニレンスルファイド樹脂を用いたことを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項 2】

前記ガスケットが直鎖型ポリフェニレンスルファイド樹脂にガラス繊維または熱可塑性エラストマーを含むことを特徴とする請求項 1 記載の非水電解質二次電池。

Specification

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、リチウムイオンを吸蔵放出可能な物質を負極活物質とし、リチウムイオン導電性の非水電解質を用いる非水電解質二次電池に関

[Claim(s)]

[Claim 1]

nonaqueous electrolyte secondary battery, which used polyphenylene sulfide resin gasket which lies between positive electrode can in nonaqueous electrolyte battery which designates lithium containing manganese oxide which is displayed with negative electrode and composition formula Li_aMnO_b which consist of oxide of silicon being displayed with composition formula Li_xSiO_y as positive electrode, as negative electrode can and, makes feature

[Claim 2]

nonaqueous electrolyte secondary battery, which is stated in Claim 1 to which aforementioned gasket includes glass fiber or thermoplastic elastomer in linear type polyphenylene sulfide resin and makes feature

[Description of the Invention]

[0001]

[Field of Industrial Application]

Being something regarding nonaqueous electrolyte secondary battery where this invention lithium ion designates intercalatable and deintercalatable substance as negative

するものであり、特に高温環境下におけるガスケット材料の改良に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来は、ガスケットとして例えばポリプロピレン樹脂を用いたボタン形やコイン形の有機電解質電池は、近年特に携帯型の電子機器や通信機器等に高エネルギー密度で且つ経済性の観点から、メモリーバックアップ用電源として用いられている。

最近、この種の電池を含めて回路基板上にリフローハンダ(高温雰囲気中でのハンダ、例えば180~240 deg C)で装着できて且つこのような高温環境下に曝された後でも電池性能が維持できることが強く要望されている。

【0003】

これら要求を満たすため、特に電池の構成材料の一つであるガスケットの改善が行われてきたが十分ではなかった。

ここで、従来のこの種のボタン形二次電池(直径6.8mm 厚さ2.1mm)の構成例を図1に示す。

図中、1 はステンレス鋼よりなる負極缶、2 は Li_xSiO_y 主成分とする負極、3 はプロピレン樹脂からなるガスケット、4 はガラス繊維からなるセパレータ、5 は Li_2MnO_6 を主成分とする正極、6 はステンレス鋼よりなる正極缶、電解液としてプロピレンカーボネートを溶媒とした中に溶質 0.5mol/l 過塩素酸リチウムを溶解したものをを用いた。

【0004】

通常、ポリプロピレン樹脂は熱的安定性(融点:164~170 deg C)、機械的強度や化学的抵抗性に優れているためボタン形やコイン形電池のガスケットに用いられてきた。

そして前記ガスケットは正極缶と負極缶との絶縁、電池内部からの漏液防止さらに外部(大気中)の水分侵入の防止の機能を持って配置されている。

ところが、高温環境下(前記のリフローハンダ条件)ではガスケットが融解するため前記ガスケットと正極缶及び負極缶との接触面に間隙ができ漏液が発生したり、さらにはガスケットに装着してある負極缶の外れなどにより著しく電池の

electrode active material, uses nonaqueous electrolyte of lithium ion-conductive, it is something regarding improvement of gasket material in under the especially high temperature environment.

【0002】

[Prior Art]

Until recently, organic electrolyte battery of button shape and coin shape which use the for example polypropylene resin as gasket recently is used for electronic equipment and communications equipment etc of especially portable type and from viewpoint of economy, as power supply for memory backup with high energy density.

Recently, including battery of this kind, on circuit board being able to mount with reflow solder (solder, for example 180~240 deg C in hot atmosphere), and after being exposed under this kind of high temperature environment even, it can maintain battery performance it is strongly demanded.

【0003】

Because these requests are satisfied, improvement of gasket which is a one of constituent material of especially battery was done, but it was not a fully.

Here, configuration example of button shape secondary battery (diameter 6.8 mm thickness 2.1 mm) of this kind of conventional is shown in the Figure 1.

As for in the diagram, 1 as for negative electrode can, 2 which consists of stainless steel as for negative electrode, 3 which is made Li_xSiO_y main component as for gasket, 4 which consists of propylene resin as for separator, 5 which consists of glass fiber as for the positive electrode, 6 which designates Li_2MnO_6 as main component while designating the propylene carbonate as solvent as positive electrode can, electrolyte solution which consists of stainless steel, those which melt solute 0.5 mol/l lithium perchlorate were used.

【0004】

Usually, polypropylene resin because thermal stability (melting point; 164~170 deg C), it is superior in mechanical strength and chemical resistance, was used for gasket of button shape and coin shape battery.

And aforementioned gasket is arranged leak prevention from insulating, battery internal of positive electrode can and negative electrode can furthermore with function of prevention of water penetration of outside (In atmosphere).

However, because with (Aforementioned reflow solder condition) under high temperature environment gasket melts, it can designate gap of aforementioned gasket and as contact surface of positive electrode can and negative electrode can and leaked liquid occurs, furthermore causes the damage of

損傷を招いている。

【0005】

【発明が解決しようとしている課題】従来の電池は、前述したように高温環境下例えばリフローハンダ(例:180 deg Cで5分さらに240 deg Cで10秒の雰囲気)を行うとガスケット材料のポリプロピレンの融解によって漏液の発生、液の飛散により例えば回路基板に搭載されている他の電子部品に付着するためこれらの機能もまた損傷させる。

本発明は上記の問題点を解決するもので、リフローハンダ付けが可能である非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明は、この目的を達成するために、組成式 Li_xSiO_y で表される負極と組成式 Li_aMnO_b で表される正極からなる非水電解質電池において、正極缶と負極缶の間に介在するガスケットとしてガラス繊維または熱可塑性エラストマーを添加した直鎖型ポリフェニレンスルファイド(PPS)樹脂を用いる構成である。

【0007】

【発明の実施の形態】

本発明は、以上の構成とすることで、リフローハンダの高温環境下で漏液や破損を防止し、信頼性を一層向上させた電池を提供することができる。

【0008】

【実施例】

本発明の実施例を図1を参照しながら説明する。

(実施例1)

正極は導電剤と結着剤を含む Li_aMnO_b と負極は導電剤と結着剤を含む Li_xSiO_y 、電解液はプロピレンカーボネイトに過塩素酸リチウム 0.5mol/l 溶解したもの、セパレータは有機バインダーを含むガラス繊維不織布であり、前記要素は従来電池と同じで、以下本発明のガスケット3は、 SiO_2 を主成分としたガラス繊維 30重量%を含有した直鎖型 PPS 樹脂をシリンダー温度 340 deg C(樹脂溶融温度)で射出成形し、所定の形状とし図1のような電池を組み立てた。

battery considerably with end etc of negative electrode can which is mounted in gasket.

【0005】

{problem which it has been about that invention will solve} conventional battery, as mentioned earlier, when for example reflow solder (Example; with 180 deg C 5 min furthermore with 240 deg C atmosphere of 10 second) under high temperature environment is done, in order with melting polypropylene of gasket material to deposit in other electronic part which is installed in for example circuit board by scatter of occurrence and liquid of leaked liquid, and damage does also these functions.

this invention being something which solves above-mentioned problem, offers nonaqueous electrolyte secondary battery where reflow soldering is possible makes objective.

【0006】

[Means to Solve the Problems]

this invention in order to achieve this objective, is constitution which uses linear type polyphenylene sulfide (PPS) resin which adds glass fiber or thermoplastic elastomer gasket which lies between negative electrode can in nonaqueous electrolyte battery which consists of negative electrode which is displayed with composition formula Li_xSiO_y and positive electrode which is displayed with composition formula Li_aMnO_b , as positive electrode can and.

【0007】

[Embodiment of the Invention]

this invention, by fact that it constitutes above, prevents the leaked liquid and breakage under high temperature environment of reflow solder, reliability improvement of battery offers is possible more.

【0008】

[Working Example(s)]

While referring to Figure 1, you explain Working Example of this invention.

(Working Example 1)

As for positive electrode as for Li_aMnO_b and negative electrode which include the conductor and binder as for Li_xSiO_y , electrolyte solution which includes conductor and the binder those which in propylene carbonate lithium perchlorate 0.5 mol/l are melted. As for separator with glass fiber non-woven fabrics which includes organic binder, the aforementioned element being same as battery until recently, the linear type PPS resin which contains glass fiber 30 weight% which designates SiO_2 as main component injection molding did gasket 3 of following this invention,

状とし図 1 のような電池を組み立てた。

【0009】

(実施例 2)

ガスケットが、ポリオレフィン系熱可塑性エラストマーを 20 重量%を含有した直鎖型 PPS 樹脂をシリンダー温度 320 deg C で射出成形した以外は実施例 1 と同じである。

(比較例)

ガスケットが、ポリプロピレン樹脂をシリンダー温度 210 deg C 射出成形した以外は実施例 1 と同じである。

【0010】

尚、直鎖型 PPS 樹脂中に含まれる前記ガラス繊維は、機械的強度の向上、加熱変形温度の上昇、寸法安定性向上に寄与し、好ましくは 5~50 重量%、最適は 10~40 重量%である。

また、前記エラストマーの含有量は、好ましくは 5~30 重量%でこの範囲外は硬化やひび割れが発生し特に高温において塑性変形が起こる。

最適は 10~25 重量%である。

上述したガラス繊維または熱可塑性エラストマーの含有量が上記範囲外の場合は射出成形時の樹脂の流動性が悪くなり量産に適さずさらにバリが発生し電池の組み立て上問題になる。

実施例 1、2 および比較例について、その耐熱性は、加熱による外観変化で判断することが最も簡単な識別法であるのでこれらの電池を高温保存テストで評価を行った。

その結果を表 1~表 3 に示す。

尚、高温保存時間は 160 deg C および 180 deg C では各 10 分間、240 deg C では 10 秒間とした。

【0011】

表 1 はガスケットの変色と変形有無を目視で判定したものである。

表 2 はガスケットと正、負極缶の間隙からの漏液有無を 20 倍の顕微鏡にて観察した結果である。

with cylinder temperature 340 deg C (resin melt temperature),made predetermined shape and assembled battery like Figure 1.

[0009]

(Working Example 2)

gasket, polyolefin type thermoplastic elastomer linear type PPSresin which contains 20 weight% injection molding other than doing, is same as Working Example 1 with cylinder temperature 320 deg C.

(Comparative Example)

gasket, cylinder temperature 210 deg C injection molding other than doing polypropylene resin, is same as the Working Example 1.

[0010]

Furthermore aforementioned glass fiber which is included in linear type PPSresin, contributes to improvement of mechanical strength, rise and dimensional stability improvement of heat deformation temperature, preferably 5~50 weight%, optimum is 10 - 40 weight%.

In addition, as for content of aforementioned elastomer, as for this out of range hardening and crack occur with preferably 5~30 weight% and plastic deformation happens in especially high temperature.

optimum is 10 - 25 weight%.

When content of glass fiber or thermoplastic elastomer which description above is done is above-mentioned out of range, flow property of resin at the time of injection molding becomes bad and furthermore flash occurs not to be suited for mass production and problem in regard to assembly of the battery becomes.

Concerning Working Example 1, 2 and Comparative Example, because as for heat resistance, with heating judges most is simple recognition separate method with the change in external appearance, these battery evaluation was done with high temperature storage test.

Result is shown in Table 1~Table 3.

Furthermore high temperature storage time with 160 deg C and 180 deg C with each 10 min, 240 deg C made 10 second.

[0011]

Table 1 is something which decides color change of gasket and deformation presence or absence with visual.

Table 2 is result of observing leaked liquid presence or absence from gap of the gasket and correct negative electrode can with microscope of 20 times.

can with microscope of 20 times.

【0012】

[0012]

【表 1】

[Table 1]

ガスケット変色、変形の有無			
	160℃	180℃	240℃
実施例1	不変	不変	不変
実施例2	不変	不変	やや変色
比較例	変形小	変形大	変形大

【0013】

[0013]

【表 2】

[Table 2]

漏液発生の有無			
	160℃	180℃	240℃
実施例1	無し	無し	無し
実施例2	無し	無し	無し
比較例	無し	有り	電池破損

【0014】

[0014]

表 1、2 より、ガスケットとして用いた実施例 1、2 の直鎖型 PPS 樹脂は、高温環境下で外観の変化がわずかに見られる程度であり、さらに漏液も見られないことから良好な耐熱性を示した。

As for linear type PPSresin of Working Example 1, 2 which it uses from Table 1, 2, as the gasket, with extent where you can see change of external appearance barely under high temperature environment, furthermore satisfactory heat resistance was shown from the fact that either leaked liquid is not seen.

一方、比較例のポリプロピレン樹脂は 160 deg C と 180 deg C では融解による変形が起こり漏液が発生し、240 deg C ではガスケットの変形がさらに進み、高温での電池内圧の上昇による電池膨らみを抑制できず破損した。

On one hand, as for polypropylene resin of Comparative Example with 160 deg C and 180 deg C deformation happened with melting and leaked liquid occurred, with 240 deg C deformation of gasket furthermore advanced, could not control battery expansion with rise of battery internal voltage with high temperature and breakage did.

【0015】

[0015]

表 3 に高温保存後の開路電圧(Eo)と内部抵抗(Ri)の測定結果を示す。

open circuit voltage after high temperature storage (Eo) with measurement result of internal resistance (Ri) is shown in Table 3.

【0016】

[0016]

【表 3】

[Table 3]

電気特性測定結果								
	保存前		160℃		180℃		240℃	
	Eo(V)	Ri(Ω)	Eo(V)	Ri(Ω)	Eo(V)	Ri(Ω)	Eo(V)	Ri(Ω)
実施例1	3.25	31	3.24	32	3.24	32	3.22	36
実施例2	3.25	32	3.25	31	3.24	32	3.23	34
比較例	3.25	32	3.24	45	3.23	91	電池破損	

テスト電池: 621サイズ

各 n=12の平均値

【0017】

表3から、実施例1と2は、160~240 deg Cの間で Eo と Ri の変化は僅かであるが、比較例は 160 deg C と 180 deg C では Eo の低下と Ri の上昇が顕著で電池性能が劣化、240 deg C 保存では電池が破損し Eo,Ri の測定はできなかった。

上記の結果から、従来のポリプロピレンからなるガスケットより本発明の直鎖型 PPS 樹脂からなるガスケットが優れていることがわかる。

【0018】

以上、詳述したようにガラス繊維または熱可塑性エラストマーを含む直鎖型 PPS 樹脂は、流動性が良く寸法安定性に優れるために精度良くガスケットが成形でき且つ、このガスケットは機械特性はもちろん熱変形温度が 260 deg C 以上と耐熱性が特に優れているため、耐高温性が要求される電池用ガスケットには最適である。

【0019】

【発明の効果】

以上の説明から明らかなように、本発明の非水電解質電池は高温環境のリフローハンダにたいして使用が可能となる効果が得られ、その工業的価値は大きいものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】

ボタン形電池の構成断面図である。

【符号の説明】

1

負極缶

2

負極

3

ガスケット

4

セパレータ

5

正極

6

正極缶

【0017】

From Table 3, as for Working Example 1 and 2, as for change of Eo and Ri it is little between 160 - 240 deg C, but as for Comparative Example with 160 deg C and 180 deg C decrease of Eo and rise of the Ri being remarkable, battery performance deteriorated, with 240 deg C retention battery did and breakage could measure Eo,Ri and the つ could apply.

From above-mentioned result, gasket which consists of linear type PPSresin of this invention is superior from gasket which consists of conventional polypropylene, understands .

【0018】

As above, detailed, precision gasket can form linear type PPSresin which includes glass fiber or thermoplastic elastomer, well because flow property is superior well in dimensional stability and and, because as for this gasket as for mechanical property of course heat deformation temperature 260 deg C or greater and heat resistance especially are superior, it is a optimum in gasket for battery where hot temperature resistance is required.

【0019】

【Effects of the Invention】

As been clear from explanation above, as for nonaqueous electrolyte battery of this invention effect to which very use becomes possible in reflow solder of the high temperature environment is acquired, industrial value is large ones.

【Brief Explanation of the Drawing(s)】

【Figure 1】

It is a configuration cross section of button shape battery.

【Explanation of Symbols in Drawings】

1

negative electrode can

2

negative electrode

3

gasket

4

separator

5

positive electrode

6

positive electrode can

Drawings

【図1】

[Figure 1]

